



IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Inventors: Greg Moller et al.

Serial No: 10/727,963

Filed: Dec. 3, 2003

Title: Reactive Filtration

)
) Attorney

) Docket No: 02-018-1 (IDRF119)

)
) Group Art Unit: 1724

)
) Examiner: Ivars C. Cintinas

)
) Confirmation No.: 7416
)

EXPLANATION OF FOREIGN PATENT UNDER 37 C.F.R. § 1.98(a)(3)(i)

This "concise explanation of the relevance" of the German patent DE 2724254 is submitted under Rule 1.98(a)(3)(i) by the undersigned attorney for Applicants as the individual designated in Rule 1.56(c) most knowledgeable about the content of DE 2724254. DE 2724254 was cited in the International Search Report prepared in the PCT counterpart to this Application and in an action issued by the European Patent Office in the EP counterpart to this Application. As required by the EPO action, a description of DE 2724254 was added to the specification as follows.

DE-A2724254 teaches treating a porous material with ferric chloride before mixing the porous material with waste water. In a static process phosphate containing waste water is mixed with a porous material having adsorption and ion exchange properties. The porous material is oxidized and treated with ferric chloride (or another salt solution) before the porous material is mixed with the waste water.

While the undersigned does not feel the arguments made by the EPO examiner with respect to DE 2724254 and the Applicants response to those arguments are material to prosecution of this U.S. counterpart, the undersigned will submit both the EPO action and the Applicants response thereto in full if so requested by the Office.

Respectfully submitted,
/Steven R. Ormiston/

Steven R. Ormiston
Attorney for Applicants
Registration No. 35,974



IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

inventors: Greg Moller et al.

Serial No: 10/727,963

Filed: Dec. 3, 2003

Title: Reactive Filtration

Attorney

Docket No: 02-018-1 (IDRF119)

Group Art Unit: 1724

Examiner: Ivars C. Cintinas

Confirmation No.: 7416

COPY OF TRANSLATION OF PARTS OF FOREIGN PATENT

The following translation of portions of the German patent DE 2724254 were obtained at the request of the undersigned to assist in responding to an EPO action citing DE 2724254. The claims portion was translated by a colleague of one of the inventors. The descriptive portions were translated by the foreign agent handling prosecution of the EP counterpart to this Application.

1. Translation of claims.

Patent Claims

1.) Procedure for removal of dissolved phosphate from waste water. Features of the proposed procedure are mixing of the phosphate containing wastewater with a porous material with adsorption and ion exchange properties, preferably activated charcoal or minerals, preferably pumice of "Grunerde" (Glaucinite and Cedadonite), or with absorber resin, preferably phenol resin or polyamide, where the porous material contains suitable cations for precipitating phosphate, preferably iron or aluminum +III.

2.) A further feature of the proposed procedure is that the waste water is guided through at least one filter layer before and/or after mixing with the porous material with adsorptive and ion exchange capacities.

3.) Protocol for porous filter material fabrication. The porous material is first oxidized and then hydrolyzed to establish a surface layer with acidic properties. The porous material is then mixed with a concentrated aqueous salt solution of divalent or polyvalent metals, preferably iron (+III) chloride or aluminum sulfate.

4.) Oxidation of the material surface as indicated in section 5 is achieved with ozone or oxygen or hydrogen or sulfuric acid with oxygen or nitric acid.

2. Translation of Page 3, line 11 to page 4, line 3.

During a so-called pre-precipitation 0.5ppm total-phosphate was measured after the pre-precipitation stage in accordance with table 4-1, page 4-6. Here, the pre-precipitation is the addition of iron chloride in a molar ratio of 1.7 with regard to phosphor in the inlet, and a subsequent mixing stage of 10 minutes duration, followed by the addition of 0.3ppm polymer precipitation auxiliary agent.

3. Translation of Page 7, lines 4-7.

After a regeneration using 100 l (litres) of a solvent having 10g (grams) $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ /litre, again, 60g Fe^{3+} could be fixed and the iron III phosphate generated during the treatment was backwashed as a suspension.

Respectfully submitted,
/Steven R. Ormiston/

Steven R. Ormiston
Attorney for Applicants
Registration No. 35,974

BEST AVAILABLE COPY

(51)

Int. Cl. 2:

C 02 C 5/02

(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



DE 27 24 254 A 1

(11)

Offenlegungsschrift 27 24 254

(21)

Aktenzeichen:

P 27 24 254.2

(22)

Anmeldetag:

28. 5. 77

(43)

Offenlegungstag:

9. 11. 78

(30)

Unionspriorität:

(32) (33) (31)

5. 5. 77 Schweiz 5616-77

(54)

Bezeichnung:

Verfahren zur Entfernung von gelöstem Phosphat aus Abwässern,
Mittel zur Durchführung des Verfahrens und Verfahren zur
Herstellung des Mittels

(71)

Anmelder:

BBC AG Brown, Boveri & Cie, Baden, Aargau (Schweiz)

(74)

Vertreter:

Kluge, H., Dr.-Ing., Pat.-Anw., 7891 Küssaberg

(72)

Erfinder:

Gerber, Karl H., Dr.phil.; Pelloni, Luciano, Dipl.-Chem.; Zürich;
Widmer, Leo, Grüningen, Zürich (Schweiz)

(56)

Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht zu ziehende Druckschriften:

DE-OS 25 43 007

DE-OS 25 37 754

DE-OS 22 16 169

DE-OS 20 59 828

DE-OS 20 51 435

DE-OS 20 28 322

US 39 84 313

DE 27 24 254 A 1

BEST AVAILABLE COPY

2724254

P a t e n t a n s p r ü c h e

- ① Verfahren zur Entfernung von gelöstem Phosphat aus Abwässern, dadurch gekennzeichnet, dass die gelöstes Phosphat enthaltenden Abwässer mit einem porösen Stoff mit adsorptiven und ionentauschenden Eigenschaften, vorzugsweise mit Aktivkohle oder mit Mineralien, vorzugsweise Grünerde oder Bims, oder mit Adsorberharzen, vorzugsweise porösem Phenolharz oder Polyamid, vermenget werden, wobei der poröse Stoff für die Fällung von Phosphat geeignete Kationen, vorzugsweise Eisen (+III) oder Aluminium (+III), enthält.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Abwässer durch wenigstens eine Filterschicht vor und/oder nach dem Vermengen mit dem porösen Stoff mit adsorptiven und ionentauschenden Eigenschaften geführt werden.
3. Mittel zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es aus einem porösen Stoff mit adsorptiven und ionentauschenden Eigenschaften, vorzugsweise aus Aktivkohle oder aus Mineralien, vorzugsweise Grünerde oder Bims, oder aus Adsorberharzen, vorzugsweise porösem Phenolharz oder Polyamid, besteht, wobei der poröse Stoff für die Fällung von Phosphat geeignete Kationen, vorzugsweise Eisen (+III) oder Aluminium (+III), enthält.

809845/0589

ORIGINAL INSPECTED

2

2724254

4. Verfahren zur Herstellung des Mittels nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass ein poröser Stoff mit adsorptiven Eigenschaften einer Oxidation der Oberfläche und einer anschliessenden Hydrolyse unterzogen wird, sodass eine Oberflächenschicht mit saurer Eigenschaft entsteht, und dass danach der poröse Stoff mit einer konzentrierten, wässrigen Lösung der Salze von zwei- oder mehrwertigen Metallen, vorzugsweise Fe (+III)-Chlorid oder Al-Sulfat, beschickt wird.
- 5
- 10 5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Oxidation der Oberfläche mit Ozon oder Sauerstoff oder Wasserstoffperoxid oder Schwefelsäure mit Sauerstoff oder Salpetersäure durchgeführt wird.

BBC Aktiengesellschaft
Brown, Boveri & Cie.

BBC Aktiengesellschaft Brown, Boveri & Cie., Baden (Schweiz)
=====

Verfahren zur Entfernung von gelöstem Phosphat aus Abwässern,
Mittel zur Durchführung des Verfahrens und Verfahren zur Her-
stellung des Mittels

Es sind bereits verschiedene Verfahren bekannt, welche gelöstes Phosphat aus Abwässern beseitigen. Die gegenwärtigen Verfahren in Abwasserreinigungsanlagen erfüllen lediglich die Aufgabe einer groben Vorreinigung. Der Abfluss dieser
5 Anlagen enthält noch Phosphat in Konzentrationen, welche immer noch eine Ueberdüngung und damit die unerwünschte Eutrophierung der Gewässer unterstützt.

In "Process Design Manual for Phosphorus Removal" (U.S. Environmental Protection Agency) April 1976, Seite 4-13
10 bis 4-17, Tabelle Seiten 4-6/4-7, ist ein derartiges Verfahren beschrieben. Bei einer sogenannten Vorfällung wurden laut Tab. 4-1, Seite 4-6 0,5 ppm Gesamt-Phosphat nach der Vorfällungsstufe gemessen. Bei der Vorfällung handelte es sich hierbei um eine Zugabe von Eisenchlorid in einem

809845/0589

molaren Verhältnis von 1,7 zum Phosphor im Zulauf, und um eine anschliessende Mischstufe mit 10 Min. Verweilzeit, danach eine Zugabe von 0,3 ppm Polymer-Flockungshilfsmittel. Im anschliessenden Vorklärbecken wurde das als Eisenphosphat ausgefällte Phosphat mit den anderen absetzbaren 5 Stoffen des Zulaufs abgetrennt. Der Nachteil dieses Verfahrens liegt insbesondere darin, dass im besten Fall die Grenzwerte von 0,5 ppm Gesamt-Phosphat erreicht werden und dass ein Polymer-Flockungshilfsmittel (sog. Polyelektrolyt) 10 notwendig ist. Erfahrungsgemäss beträgt der Ortho-Phosphat-Gehalt ca. 80 bis 100 % vom Gesamt-Phosphat-Gehalt.

Der Erfindung liegt insbesondere die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Entfernung von gelöstem Phosphat aus Abwässern zu schaffen, das eine ausreichende und wirtschaftliche Ent- 15 fernung des gelösten Phosphats ermöglicht.

Die vorgenannte Aufgabe wird erfindungsgemäss dadurch gelöst, dass die gelöstes Phosphat enthaltenden Abwässer mit einem porösen Stoff mit adsorptiven und ionentauschenden Eigenschaften, vorzugsweise mit Aktivkohle oder mit Mineralien, vorzugsweise Grünerde oder Bims, oder mit Adsorberharzen, vorzugsweise porösem Phenolharz oder Polyamid, vermengt werden, wobei der poröse Stoff für die Fällung von Phosphat geeignete Kationen, vorzugsweise Eisen (+III) oder Aluminium (+III), enthält. 20

- X-5

2724254

Der Vorteil der Erfindung besteht darin, dass mit dem genannten Verfahren sehr gute Ergebnisse erreicht werden, wobei der als Ortho-Phosphat vorliegende Phosphor-Gehalt auf unter 0,01 mg Phosphor/Liter reduziert wird.

- 5 Einige poröse Stoffe, z.B. Bims oder Grünerde, weisen zumindest zu einem Anteil die Eigenschaft als adsorptiver und ionentauschender Stoff ohne weitere Vorbehandlung auf.

- Es ist vorteilhaft, wenn die Abwässer durch wenigstens eine Filterschicht vor und/oder nach dem Vermengen mit dem porösen
- 10 Stoff mit adsorptiven und ionentauschenden Eigenschaften geführt wird. Das Mittel zur Durchführung des Verfahrens besteht aus einem porösen Stoff mit adsorptiven und ionentauschenden Eigenschaften, vorzugsweise aus Aktivkohle oder aus Mineralien, vorzugsweise aus Grünerde oder Bims, oder
- 15 aus Adsorberharzen, vorzugsweise porösem Phenolharz oder Polyamid, wobei der poröse Stoff für die Fällung von Phosphat geeignete Kationen, vorzugsweise Eisen (+III) oder Aluminium (+III), enthält. Der Vorteil dieses Mittels liegt insbesondere darin, dass damit sehr günstige Ergebnisse bei
- 20 der Entfernung von gelöstem Phosphat aus Abwässern erreicht werden, wobei das Mittel ohne Leistungsschwund regenerationsfähig ist.

Ein Verfahren zur Herstellung des genannten Mittels besteht

809845/0589

BEST AVAILABLE COPY

BBC Baden

41/77

-X-6

2724254

darin, dass ein poröser Stoff mit adsorptiven Eigenschaften einer Oxidation der Oberfläche und einer anschliessenden Hydrolyse unterzogen wird, sodass eine Oberflächenschicht mit saurer Eigenschaft entsteht, und dass danach der poröse Stoff mit einer konzentrierten, wässrigen Lösung der Salze von zwei- oder mehrwertigen Metallen, vorzugsweise Fe(+III)-Chlorid oder Al-Sulfat, beschickt wird. Die Oxidation der Oberfläche wird zweckmässig mit Ozon oder Sauerstoff oder Wasserstoffperoxid oder Schwefelsäure mit Sauerstoff oder Salpetersäure durchgeführt.

Beispiel 1

Es wurden 2,5 kg einer technischen Aktivkohle mit einer spezifischen Oberfläche von ca. $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ in einer Kolonne von 25 cm Durchmesser und 7 l Inhalt mit 1,5 kg Ozon behandelt und 50 h stehen gelassen. Nach einer Hydrolyse mit 1 Bettvolumen destilliertem Wasser wurde die Kolonne mit 100 Liter einer Eisen-III-Chlorid-Lösung von $10 \text{ g FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ /Liter und einem Durchsatz von 1 Bettvolumen/h beschickt. Hierbei konnten ca. 60 g Fe^{3+} ausgetauscht werden. Anschliessend wurde eine Lösung mit 1 mg P/Liter (in Form von Na_2HPO_4) bei einem Durchsatz von 5 Bettvolumen/h durch die Kolonne behandelt.

Nach 200 Bettvolumen lag die P-Konzentration immer noch unter $0,01 \text{ mg P/Liter}$. Nach 3000 Liter Behandlungsvolumen (= ca.

809845/0589

- 5 - 7

2724254

400 Bettvolumen), entsprechend 3 g P, betrug die Konzentration am Auslauf 0,09 mg P/Liter, womit der Beginn des Durchbruchs angezeigt war.

Nach einer Regeneration mit 100 l einer Lösung mit 10 g
5 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ /Liter konnten wiederum ca. 60 g Fe^{3+} fixiert werden und gleichzeitig das bei der Behandlung entstandene Eisen-III-Phosphat als Suspension rückgespült werden.

Beispiel 2

Es wurden 2,5 kg einer technischen Aktivkohle mit einer
10 spezifischen Oberfläche von ca. $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ in einer Kolonne von 25 cm Durchmesser mit 7 l Inhalt mit 2 kg Sauerstoff bei 300°C behandelt und 50 h stehen gelassen. Nach einer Hydrolyse mit 1 Bettvolumen destilliertem Wasser wurde eine Kolonne mit 100 Liter einer Aluminiumsulfat-Lösung
15 von 25 g $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ /Liter und einem Durchsatz von 1 Bettvolumen/h beschickt. Hierbei konnten ca. 30 g Al^{3+} ausgetauscht werden. Anschliessend wurde eine Lösung mit 1 mg P/Liter (in Form von Na_2HPO_4) bei einem Durchsatz von 5 Bettvolumen/h durch die Kolonne behandelt.

20 Nach 200 Bettvolumen lag die P-Konzentration immer noch unter 0,01 mg P/Liter. Nach 3000 Liter Behandlungsvolumen (= ca. 400 Bettvolumen), entsprechend 3 g P, betrug die Konzentration am Auslauf 0,07 mg P/Liter, womit der Beginn

809845/0589

des Durchbruchs angezeigt war.

Nach einer Regeneration mit 100 l einer Lösung mit 25 g
 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ /Liter konnten wiederum ca. 30 g Al^{3+} fixiert
werden und gleichzeitig das bei der Behandlung entstandene
5 Aluminiumphosphat als Suspension rückgespült werden.

Beispiel 3

Es wurden 2,5 kg Bimssand mit der Körnung 0,5 bis 2,0 mm und
einer Porosität von 0,5 in einer Kolonne mit 7 l Inhalt und
25 cm Durchmesser mit 100 l einer Eisen-III-Chlorid-Lösung
10 von 10 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ /Liter und einem Durchsatz von 5 Bett-
volumen/h beschickt. Hierbei wurden ca. 10 g Fe^{3+} ausge-
tauscht. Anschliessend wurde eine Lösung mit 1 mg P/Liter
(in Form von Na_2HPO_4) bei einem Durchsatz von 5 Bettvolumen/h
durch die Kolonne behandelt.

15 Nach 50 Bettvolumen lag die P-Konzentration noch unter 0,05 mg
P/Liter. Nach 200 Bettvolumen betrug die Konzentration am Aus-
lauf 0,12 mg P/Liter, womit der Beginn des Durchbruchs ange-
zeigt war. Nach einer Regeneration mit der erwähnten Eisen-
III-Chlorid-Lösung konnten wiederum ca. 10 mg Fe^{3+} ausgetauscht
20 werden und gleichzeitig das bei der Behandlung entstandene
Eisen-III-Phosphat als Suspension rückgespült werden.

Das beschriebene Verfahren kann man vorzugsweise in einem

- 7-9

2724254

Festbettreaktor realisieren, der mit dem erfindungsgemässen, vorbehandelten Mittel gefüllt ist. Es kann ebenfalls ein Zweischichtfilter Verwendung finden, wobei z.B. eine Schicht aus dem erfindungsgemässen Mittel zur Entfernung von grösstem

5 Phosphat aus Abwässern besteht und die andere aus einer Schicht Filterkörner. Die Filterkörnerschicht kann vor und/oder nach dem Vermengen der Abwässer mit dem hochporösen Stoff angeordnet sein. Die Vorrichtungen sind bevorzugt mit einem automatischen Rückspül- und Regenerationssystem auszu-

10 statten. Während dieser Arbeitsperioden kann ein Pufferbecken oder ein parallel geführter Reaktor das anfallende Abwasser auffangen bzw. aufbereiten, falls eine kontinuierliche Betriebsführung erwünscht ist.

809845/0589